

Результаты экспериментов показали прямолинейную зависимость степени извлечения анионов металлокислот от длины радикала. Установлено, что экстракционная способность соединений увеличивается с ростом концентрации последних. Наилучшие результаты извлечения получены с 0,32 моль/л ДАГУК.

Наблюдается тенденция изменения полной емкости по массе экстрагентов по металлу в зависимости от количества углеродных атомов в молекуле. Поскольку емкость по массе экстрагента по извлекаемому металлу является основной характеристикой любого экстрагента, то из этого следует, что лучшим экстрагентом должен быть тот, у которого выше емкость по массе. Результаты изучения зависимости емкости по массе от длины углеводородных цепей показали, что увеличение числа углеродных атомов в радикале обуславливает снижение емкости по массе.

По сравнению с известными экстрагентами (ТОА, ТАА) исследуемые соединения хорошо извлекают металлы из растворов с высоким содержанием серной кислоты.

1. Радущев А.В., Батуева Т.Д., Гусев В.Ю. Физико-химические свойства  $N',N'$ -диалкилгидразидов 2-этилгексановой кислоты // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 8. с. 1246-1249.

## **ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ ОКИСЛЕНИЕМ СПИРТОВ НА СПЛАВНЫХ И ГИДРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

*Алиева А.М., Эфенди А.Д., Гараева С.А., Меликова И.Г., Кожарова Л.И.*

Институт химических проблем НАН Азербайджана

AZ1143, г. Баку-143, пр. Г. Джавида, д. 29

*e-mail: iradam@rambler.ru*

Окислением алифатических спиртов в альдегиды и кетоны получают важнейшие полупродукты органического синтеза, широко используемые в производстве полимерных материалов, пластмасс, искусственных смол и т.п. В области парциального окисления, наряду с совершенствованием известных катализаторов окисления, весьма актуальной является разработка новых эффективных каталитических систем.

Исследуемые катализаторы на основе сплавов, интерметаллидов и гидридов сплавов циркония с V, Mo, Fe и др. проявили достаточно высокую активность и селективность в реакциях окисления алифатических спиртов  $C_1$ - $C_3$ . На формирование активной поверхности Zr-металлсодержащих катализаторов существенное влияние оказывает предварительная окислительно-восстановительная обработка (темпера-

тура, продолжительность обработки), которая приводит не только к фазовым изменениям в поверхностном слое катализатора, но и в большей мере влияет на валентное состояние переходных металлов. Варьируя состав сплавов и гидридов, меняя условия и характер  $O_2$ - $H_2$  обработки, можно направленно изменять активность и селективность исследуемых контактов в реакциях окисления спиртов.

Исследования каталитической активности сплавных и гидридных систем, проведенные в импульсном и проточном режимах, показали, что при окислительном дегидрировании метанола в формальдегид наилучшим катализатором является сплав  $ZrV_{0,22}$  после  $O_2$ -обработки (при температуре реакции  $T=573$  К выход  $HCOH$  – 97,8%). В случае этанола наибольшую активность проявил гидрид  $ZrMo_2H_{0,8}$  после  $O_2$ - $H_2$  обработки (при  $T=473$  К выход ацетальдегида составил 92,2-94,8%). При окислении 2-пропанола на гидридном катализаторе  $ZrMo_2H_{0,8}$  после сравнительно «мягкой» окислительной обработки воздухом ( $T=673$  К, 2 ч) и восстановительной водородом ( $H_2$ ,  $T=623$  К, 1 ч) основным продуктом реакции был ацетон (при  $T=473$  К, выход – 70,1%), а после «жесткого» окисления ( $T=973$  К, 1 ч) и восстановления ( $T=873$  К, 1 ч) в интервале температур 473–523 К основным продуктом реакции был пропилен (выход  $C_3H_6$  – 81,9%). С большим выходом на данном катализаторе  $ZrMo_2H_{0,8}$  протекало окисление 1-пропанола (при  $T=473$  К, выход альдегида – 71,9%,  $C_3H_6$  – 11,4%). Большую активность проявил также гидридный катализатор  $VFe_{0,12}H_{0,7}$ , на котором выход ацетона при  $T=473$  К составил 81,5%.

Высокая активность гидридных катализаторов на основе переходных металлов (Zr–V, Mo, Fe и др.) объясняется присутствием гидридной подсистемы и ее влиянием на формирование активной поверхности. Выделяющийся из гидридной фазы водород ускоряет диффузионные процессы в поверхностном слое, предотвращает зауглероживание поверхности катализаторов, повышает стабильность их работы. Наблюдается также снижение температурного порога реакции окисления спиртов на 100-200 К на гидридных катализаторах, что также ведет к снижению энергетических затрат.